

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-180028

[ST.10/C]:

[JP2002-180028]

出 願 人

Applicant(s):

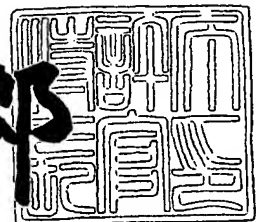
バイエル アクチエンゲゼルシャフト

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年12月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3101392

【書類名】 特許願
 【整理番号】 200206041
 【提出日】 平成14年 6月20日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【発明者】

【住所又は居所】 栃木県小山市中久喜 5 - 1 2 - 1 5

【氏名】 和田 勝昭

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市二の宮 1 - 2 - 5

【氏名】 五味 潤 琢也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県加須市土手 1 丁目 1 0 - 3

【氏名】 米田 靖

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県小山市駅南町 1 - 5 - 7

【氏名】 大津 悠一

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県河内郡南河内町緑 6 - 1 4 - 4

【氏名】 渋谷 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県小山市神鳥谷 8 4 2 - 2

【氏名】 松尾 花子

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 5 0 2 5 9 プルハイム、ツー・デン・
 フッスファーレン 2 3 番

【氏名】 ルーディガー・フィッシャー

【特許出願人】

【識別番号】 591063187

【氏名又は名称】 バイエル アクチエンゲゼルシャフト

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

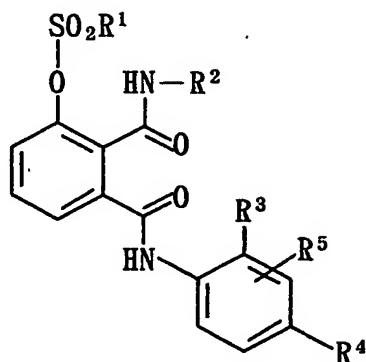
【書類名】 明細書

【発明の名称】 殺虫性フタラミド誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式

【化 1】



(I)

式中、

R^1 は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示し、

R^2 は場合により置換されていてもよいアルキル又は場合により置換されていてもよいシクロアルキルを示し、

R^3 は水素原子、ハロゲン又は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示し、

R^4 は水素原子、ハロゲン置換されたアルキル、ハロゲン置換されたアルコキシ、ハロゲン置換されたフェニル又はハロゲン置換されたフェノキシを示し、そして

R^5 は水素原子、ハロゲン又は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示す、

で表わされるフタラミド誘導体。

【請求項 2】

R^1 が場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示し、

R^2 が場合によりフルオル置換、クロル置換、ブロム置換、 C_{1-4} アルコキシ置換、 C_{1-4} アルキルチオ置換、 C_{1-4} アルキルスルフィニル置換又は C_{1-4} アルキ

ルスルホニル置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示すか、或いは場合によりハロゲン置換又は C_{1-4} アルキル置換されていてもよい C_{3-6} シクロアルキルを示し、

R^3 が水素原子又はハロゲンを示すか、或いは場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示し、

R^4 が水素原子、ハロゲン置換された C_{1-6} アルキル、ハロゲン置換された C_{1-6} アルコキシ、ハロゲン置換されたフェニル又はハロゲン置換されたフェノキシを示し、そして

R^5 が水素原子又はハロゲンを示すか、或いは場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示す、
請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

R^1 がメチル、エチル、プロピル又はトリフルオロメチルを示し、

R^2 がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*sec*-ペンチル、*tert*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*iso*-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、メチルチオメチル、エチルチオメチル、メチルチオエチル、エチルチオエチル、メチルチオプロピル、エチルチオプロピル、メチルチオブチル、エチルチオブチル、メチルチオペンチル、エチルチオペンチル、メチルスルフィニルメチル、エチルスルフィニルメチル、メチルスルフィニルエチル、エチルスルフィニルエチル、メチルスルフィニルプロピル、エチルスルフィニルプロピル、メチルスルフィニルブチル、エチルスルフィニルブチル、メチルスルフィニルペンチル、エチルスルフィニルペンチル、メチルスルホニルメチル、エチルスルホニルメチル、メチルスルホニルエチル、エチルスルホニルエチル、メチルスルホニルプロピル、エチルスルホニルプロピル、メチルスルホニルブチル、エチルスルホニルブチル、メチルスルホニルペンチル、エチルスルホニルペンチルを示すか、或いは各々が場合によりフルオル、クロル、ブロム、メチル又はエチルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルを示し、

R^3 が水素原子、フルオル、クロル、ブロム、メチル、エチル又はトリフルオルメチルを示し、

R^4 がフルオル、クロル又はブロムを示すか、或いは各々が場合により少なくとも1個のフルオルで部分置換されているか、パーフルオル置換されているか、又は少なくとも1個のフルオルと1もしくは2個のクロルで置換されていてもよいメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*s*o*-プロピル、*n*-ブチル、*i*s*o*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ又は*i*s*o*-プロポキシを示し、

R^5 が水素原子、フルオル、クロル又はブロムを示すか、或いは各々が場合によりフルオル置換又はクロル置換されていてもよいメチル又はエチルを示す、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

R^1 がメチル又はエチルを示し、

R^2 が*i*s*o*-プロピル、*tert*-ブチル、1-メチル-2-(メチルチオ)エチル、1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル、1-メチル-2-(メチルスルフィニル)エチル、1,1-ジメチル-2-(メチルスルフィニル)エチル、1-メチル-2-(メチルスルホニル)エチル又は1,1-ジメチル-2-(メチルスルホニル)エチルを示し、

R^3 がメチルを示し、

R^4 がパーフルオロイソプロピルを示し、そして

R^5 が水素原子を示す、

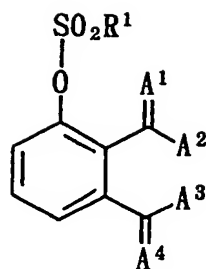
請求項1に記載の化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤。

【請求項6】 式

【化2】



(XII)

式中、

R^1 は請求項1～4のいずれかに記載したと同義であり、

(イ) A^1 及び A^4 は酸素原子を示し、

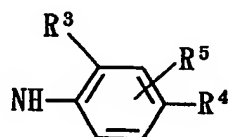
A^2 は基

$NH-R^2$

を示し且つ A^3 はヒドロキシを示すか、又は

A^2 はヒドロキシを示し且つ A^3 は基

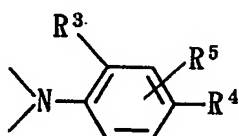
【化3】



を示すか、又は

A^2 と A^3 は一緒になって基

【化4】



もしくは $>O$

を示し、或いは

(ロ) A^1 は基 $N-R^2$ を示し、

A^2 と A^3 は一緒になって基

【化5】



を示し、

A^4 は酸素原子を示し、或いは

(ハ) A^1 は酸素原子を示し、

A^2 と A^3 は一緒になって基

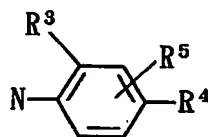
【化6】



を示し、

A^4 は基

【化7】



を示し、

ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は請求項1～4のいずれかに記載したと同義である、

で表わされるフタル酸誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なフタラミド誘導体及びその農薬、特に殺虫剤としての利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ある種のフタラミド誘導体が殺虫剤としての作用を示すことは既に知られている（特開平11-240857号公報、特開2001-64258号公報、特開2001-64268号公報、特開2001-131141号公報、PCT国際公開WO 01/21576パンフレット等参照）。

【0003】

また、ある種のフタラミド誘導体が医薬品としての作用を示すことは既に知られている（特開昭59-163353号公報等参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来のフタラミド誘導体は殺虫剤としての結果の点で十分に満足できるものではない。

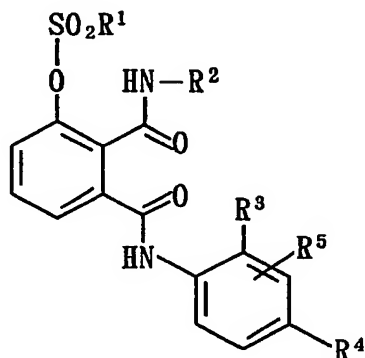
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、殺虫剤としてより高い効果を示し且つより高い安全性を有する新規化合物を創製すべく鋭意研究を行なった結果、今回、優れた殺虫活性を有する下記式（I）で表わされる新規なフタラミド誘導体を見出した。

【0006】

【化8】



(I)

【0007】

式中、

R^1 は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示し、

R^2 は場合により置換されていてもよいアルキル又は場合により置換されていてもよいシクロアルキルを示し、

R^3 は水素原子、ハロゲン又は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示し、

R^4 は水素原子、ハロゲン置換されたアルキル、ハロゲン置換されたアルコキシ、ハロゲン置換されたフェニル又はハロゲン置換されたフェノキシを示し、そ

して

R^5 は水素原子、ハロゲン又は場合によりハロゲン置換されていてもよいアルキルを示す。

【0008】

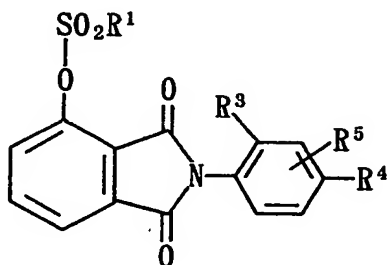
本発明の上記式 (I) の化合物は、例えば、下記の製法 (a) ~ (d) のいずれかによって合成することができる：

製法 (a) :

式

【0009】

【化9】



(II)

【0010】

式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同義である、
で表わされる化合物を式



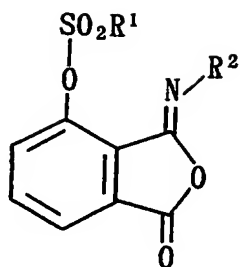
式中、 R^2 は前記と同義である、
で表わされる化合物と反応させる方法。

製法 (b) :

式

【0011】

【化 10】



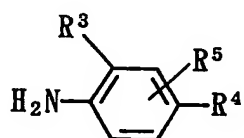
(IV)

【0012】

式中、 R^1 および R^2 は前記と同義である、
で表わされる化合物を式

【0013】

【化 11】



(V)

【0014】

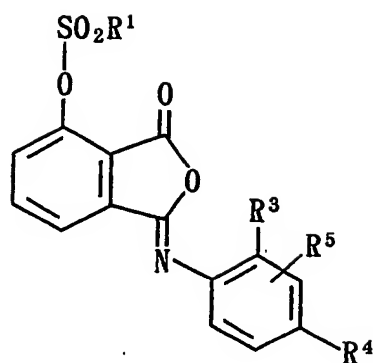
式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同義である、
で表わされる化合物と反応させる方法。

製法 (c) :

式

【0015】

【化 12】



(VI)

【0016】

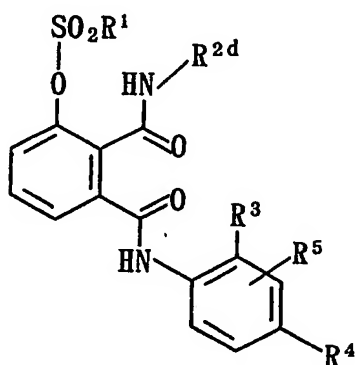
式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同義である、

で表わされる化合物を前記式 (III) で表わされる化合物と反応させる方法。

製法 (d) : R^2 がアルキルスルフィニルアルキル又はアルキルスルホニルアルキルを示す場合の式 (I) の化合物を製造するために、式

【0017】

【化 13】



(Id)

【0018】

式中、

R^{2d} はアルキルチオアルキルを示し、

R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同義である、

で表わされる化合物を酸化剤と反応させる方法。

【0019】

本発明により提供される式 (I) のフタラミド誘導体は強力な殺虫作用を示す

【0020】

本発明によれば、式(I)のフタラミド誘導体は、特開平11-240857号公報又は特開2001-131141号公報に記載された一般式で示される化合物に概念上包含されるものであるが、該明細書には本発明の式(I)のフタラミド誘導体は、具体的には開示されていない。

【0021】

本発明の式(I)の化合物は、驚くべきことに、上記特許公報に具体的に記載されている本発明の式(I)に類似する化合物に比して極めて強力な殺虫作用を現し、特に、鱗翅目害虫に対して優れた殺虫作用を示す。また、本発明の式(I)の化合物は浸透移行性の殺虫作用を示す。

【0022】

本明細書において、

「ハロゲン」、並びに「ハロゲン置換されていてもよいアルキル」、「ハロゲン置換されたアルキル」、「ハロゲン置換されたアルコキシ」、「ハロゲン置換されたフェニル」及び「ハロゲン置換されたフェノキシ」におけるハロゲン部分は、フルオル、クロル、ブロム又はヨードを示し、好ましくはフルオル、クロル又はブロムである。

【0023】

「アルキル」、並びに「アルコキシ」、「アルキルチオ」、「アルキルスルフィニル」及び「アルキルスルホニル」におけるアルキル部分は、直鎖状又は分岐状であることができ、例えば、メチル、エチル、*n*-もしくは*i s o*-プロピル、*n*-、*i s o*-、*sec*-もしくは*tert*-ブチル、*n*-、*i s o*-、*neo*-、*tert*-ペンチル、2-メチルブチル、*n*-、*i s o*-もしくは*sec*-ヘキシル等が挙げられる。

【0024】

「シクロアルキル」は、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等を包含する。

【0025】

「ハロゲン置換されたアルキル」は少なくとも1つの水素がハロゲンで置換された直鎖状又は分岐状のアルキルを示し、例えば、1～9個のフルオル及び／又はクロルにより置換されたC₁₋₆アルキルを例示することができ、その具体例としては、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチル、3-フルオロプロピル、3-クロロプロピル、1-メチル-2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル等が挙げられる。

【0026】

「ハロゲン置換されたアルコキシ」におけるハロゲン置換されたアルキル部分は、前記「ハロゲン置換されたアルキル」と同義であることができ、「ハロゲン置換されたアルコキシ」としては、具体的には例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2-フルオロエトキシ、2-クロロエトキシ、2-ブロモエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ等が挙げられる。

【0027】

「ハロゲン置換されたフェニル」及び「ハロゲン置換されたフェノキシ」におけるハロゲン置換されたフェニル部分は、前記「ハロゲン」の1～3個、好ましくは1～2個で置換されたフェニルを例示することができ、その具体例としては、2-、3-もしくは4-フルオロフェニル、2-、3-もしくは4-クロロフェニル、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-もしくは3,5-ジクロロフェニル等を例示することができる。

【0028】

前記式(I)の化合物において、好ましくは、

R¹は場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよいC₁₋₆アルキルを示し、

R^2 は場合によりフルオル置換、クロル置換、ブロム置換、 C_{1-4} アルコキシ置換、 C_{1-4} アルキルチオ置換、 C_{1-4} アルキルスルフィニル置換又は C_{1-4} アルキルスルホニル置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示すか、或いは場合によりハロゲン置換又は C_{1-4} アルキル置換されていてもよい C_{3-6} シクロアルキルを示し、

R^3 は水素原子又はハロゲンを示すか、或いは場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示し、

R^4 は水素原子、ハロゲン置換された C_{1-6} アルキル、ハロゲン置換された C_{1-6} アルコキシ、ハロゲン置換されたフェニル又はハロゲン置換されたフェノキシを示し、そして

R^5 は水素原子又はハロゲンを示すか、或いは場合によりフルオル置換、クロル置換又はブロム置換されていてもよい C_{1-6} アルキルを示す。

【0029】

前記式(I)の化合物において、より好ましくは、

R^1 はメチル、エチル、プロピル又はトリフルオロメチルを示し、

R^2 はメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*sec*-ペンチル、*tert*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*iso*-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、メチルチオメチル、エチルチオメチル、メチルチオエチル、エチルチオエチル、メチルチオプロピル、エチルチオプロピル、メチルチオブチル、エチルチオブチル、メチルチオペンチル、エチルチオペンチル、メチルスルフィニルメチル、エチルスルフィニルメチル、メチルスルフィニルエチル、エチルスルフィニルエチル、メチルスルフィニルプロピル、エチルスルフィニルプロピル、メチルスルフィニルブチル、エチルスルフィニルブチル、メチルスルフィニルペンチル、エチルスルフィニルペンチル、メチルスルホニルメチル、エチルスルホニルメチル、メチルスルホニルエチル、エチルスルホニルエチル、メチルスルホニルプロピル、エチルスルホニルプロピル、メチルスルホニルブチル、エチルスルホニルブチル、メチルスルホニルペンチル、エチルスルホニルペンチルを示すか、或いは各々が場合によりフルオル、クロル、ブロム、メチル又は

エチルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルを示し、

R^3 は水素原子、フルオル、クロル、ブロム、メチル、エチル又はトリフルオロメチルを示し、

R^4 はフルオル、クロル又はブロムを示すか、或いは各々が場合により少なくとも1個のフルオルで部分置換されているか、パーフルオルで置換されているか、又は少なくとも1個のフルオルと1もしくは2個のクロルで置換されていてもよいメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ又は*iso*-プロポキシを示し、

R^5 は水素原子、フルオル、クロル又はブロムを示すか、或いは各々が場合によりフルオル置換又はクロル置換されていてもよいメチル又はエチルを示す。

【0030】

前記式(I)の化合物において、更に特に好ましくは、

R^1 はメチル又はエチルを示し、

R^2 は*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、1-メチル-2-(メチルチオ)エチル、1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル、1-メチル-2-(メチルスルフィニル)エチル、1,1-ジメチル-2-(メチルスルフィニル)エチル、1-メチル-2-(メチルスルホニル)エチル又は1,1-ジメチル-2-(メチルスルホニル)エチルを示し、

R^3 はメチルを示し、

R^4 はパーフルオロイソプロピルを示し、そして

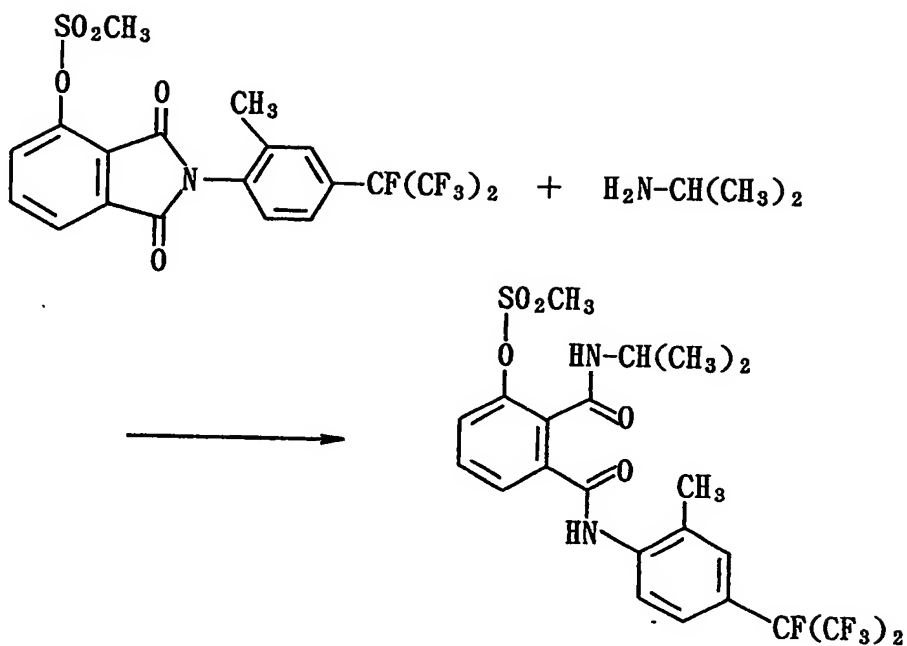
R^5 は水素原子を示す。

【0031】

前記製法(a)は、出発原料として、例えば、*N*-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイミドとイソプロピルアミンを用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

【0032】

【化 14】

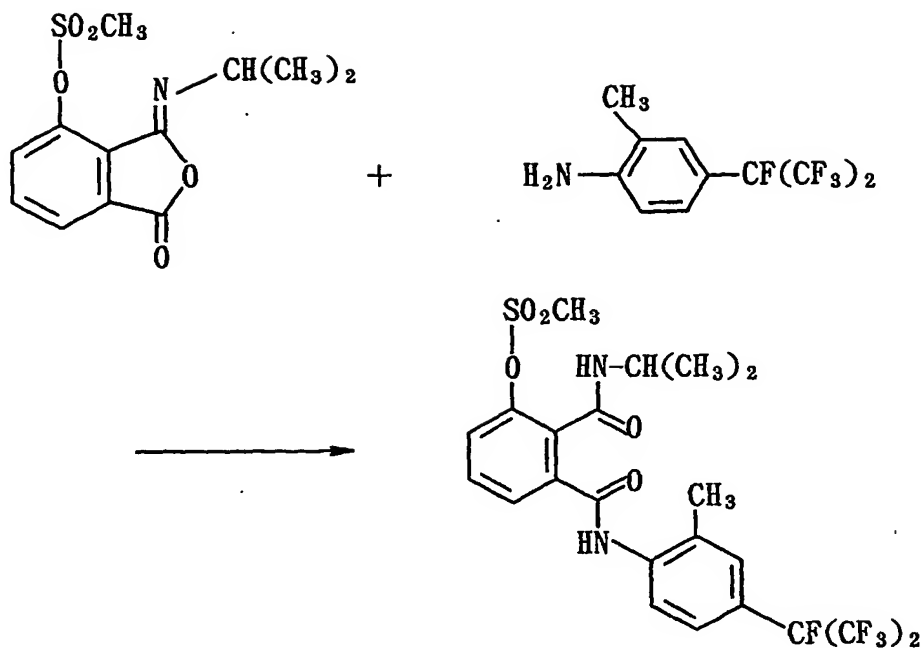


【0033】

前記製法 (b) は、出発原料として、例えば、6-メタンスルホニルオキシ-N-イソプロピルフタルイソイミドと4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリンを用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

【0034】

【化 15】

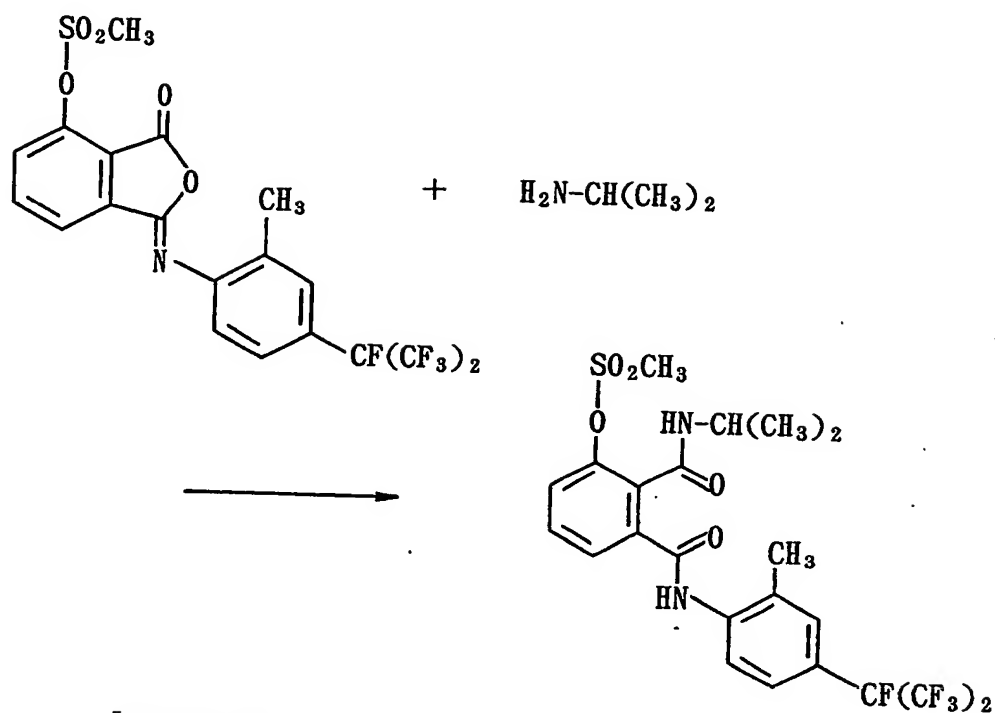


【0035】

前記製法(c)は、出発原料として、例えば、N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイソイミドとイソプロピルアミンを用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

【0036】

【化 16】

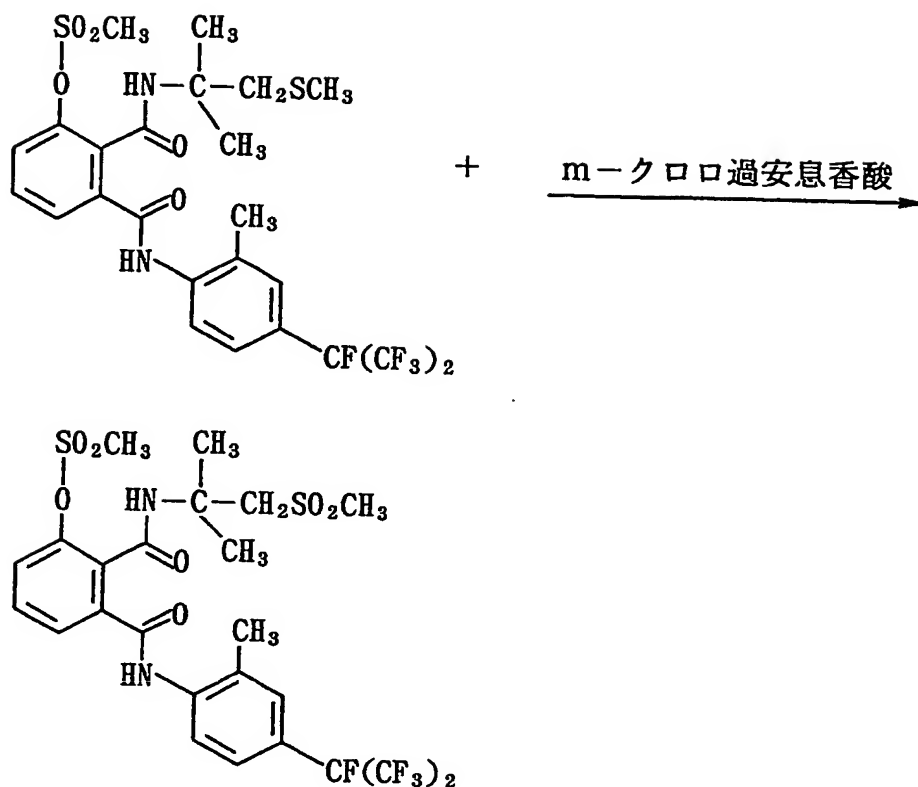


【0037】

前記製法 (d) は、出発原料として、例えば、 N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミドと m -クロロ過安息香酸を用いる場合、下記の反応式で表わすことができる。

【0038】

【化 17】

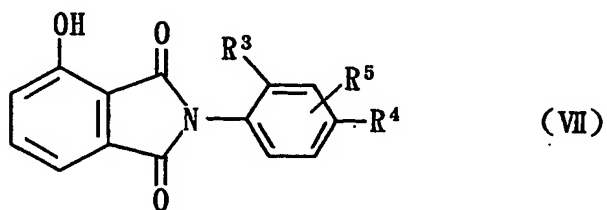


【0039】

上記製法 (a) において、原料である式 (II) の化合物は、従来の文献に未記載の新規化合物であり、例えば、Tetrahedron Letters Vol. 29, p 5595-5598 (1988) 等の文献に記載されている方法により、式

【0040】

【化 18】



【0041】

で表わされる化合物と式



で表わされる化合物を反応させることによって容易に製造することができる。

【0042】

上記式(VII)の化合物は、その一部は従来の文献に未記載の新規化合物であるが、例えば、特開昭61-246161号公報等の文献に記載されている、有機化学の分野でよく知られた方法により、それ自体公知の3-ヒドロキシフタル酸無水物を前記式(V)の化合物と反応させることによって容易に製造することができる。

【0043】

前記式(V)の化合物は既知の化合物であり、市販されているか、又は、例えば、Journal of Organic Chemistry, Vol. 29, p 1 (1964)、Angewandte Chemie Int. Ed. Engl., Vol. 24, p 871 (1985)、特開平11-302233号公報等の文献に記載される方法により容易に製造することができる。

【0044】

上記式(VIII)の化合物は有機化学の分野でよく知られた化合物であり、その具体例としては、例えば、メタンスルホニルクロライド、エタンスルホニルクロライド、トリフルオロメタンスルホニルクロライド、2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルクロライド等を挙げることができる。

【0045】

製法(a)において出発原料として用いられる式(II)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0046】

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)フタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメチルフェニル) フタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメトキシフェニル) フタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-ペンタフルオロエチルフェニル) フタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタン
スルホニルオキシフタルイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル) フタル
イミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル) フタ
ルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル) フ
タルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル) フ
タルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニ
ル) フタルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメチルフ
ェニル) フタルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメトキシ
フェニル) フタルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(2-メチル-4-ペンタフルオロエチル
フェニル) フタルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-
メチルフェニル) フタルイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル) フタル
イミド、

3-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフ

エニル) フタルイミド、

3-トリフルオロメタンシルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル) フタルイミド、

N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(2-メチル-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(2-メチル-4-トリフルオロメトキシフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(2-メチル-4-ペンタフルオロエチルフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド、

N-(2,3,4-トリクロロフェニル)-3-トリフルオロメタンシルホニルオキシフタルイミド等。

【0047】

前記式 (I I) の製造において用いられる式 (V I I) の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0048】

3-ヒドロキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル) フタルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル) フタルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル) フタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-3-ヒドロキシフタルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメチルフェニル) フタルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(2-メチル-4-トリフルオロメトキシフェニル) フ

タルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(2-メチル-4-ペンタフルオロエチルフェニル) フタルイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフタルイミド、

3-ヒドロキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル) フタルイミド等。

【0049】

前記式(VII)の製造において用いられる式(V)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0050】

4-トリフルオロメチルアニリン、

4-トリフルオロメトキシアニリン、

4-ペンタフルオロエチルアニリン、

4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン、

2-メチル-4-トリフルオロメチルアニリン、

2-メチル-4-トリフルオロメトキシアニリン、

2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリン、

4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン、

2,3,4-トリクロロアニリン等。

【0051】

上記製法(a)において、原料である式(III)の化合物は、有機化学の分野でよく知られた化合物であるか、或いはドイツ特許出願公開第2045905号明細書、PCT国際公開WO01/23350パンフレット等に記載の方法に従って容易に製造することができる。

【0052】

製法(a)において出発原料として用いられる式(III)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0053】

n-プロピルアミン、

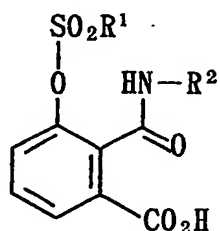
イソプロピルアミン、
 n-ブチルアミン、
 sec-ブチルアミン、
 イソブチルアミン、
 tert-ブチルアミン、
 tert-アミルアミン、
 シクロプロピルアミン、
 シクロペンチルアミン、
 シクロヘキシルアミン、
 2-(メチルチオ)エチルアミン、
 2-(エチルチオ)エチルアミン、
 1-メチル-2-(メチルチオ)エチルアミン、
 1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチルアミン等。

【0054】

上記製法 (b) において、原料である式 (IV) の化合物は、従来の文献に未記載の新規化合物であり、例えば、Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 10, p 982 (1967) 等の文献に記載されている方法により、式

【0055】

【化19】



(IX)

【0056】

で表わされる化合物を縮合剤又は酸結合剤の存在下で反応させることによって容易に製造することができる。

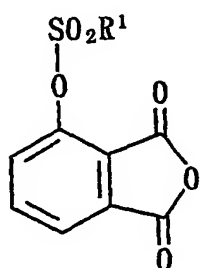
【0057】

上記式 (IX) の化合物もまた従来の文献に未記載の新規化合物であり、例え

ば、Journal of Organic Chemistry, Vol. 46, p 175 (1981) 等の文献に記載されている方法により、式

【0058】

【化20】



(X)

【0059】

で表わされる化合物を前記式 (III) の化合物と反応させることにより容易に製造することができる。

【0060】

上記式 (X) の化合物もまた従来の文献に未記載の新規化合物であり、例えば、Tetrahedron Letters Vol. 29, p 5595-5598 (1988) 等の文献に記載される方法により、それ自体公知の3-ヒドロキシフタル酸無水物を前記式 (VIII) と反応させることによって容易に製造することができる。

【0061】

製法 (b) において出発原料として用いられる式 (IV) の化合物の代表例としては下記のもの为例示することができる。

【0062】

6-メタンスルホニルオキシ-N-n-プロピルフタルイソイミド、
N-イソプロピル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、
N-n-ブチル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、
N-sec-ブチル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、
N-イソブチル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、
N-tert-ブチル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、
6-メタンスルホニルオキシ-N-[2-(メチルチオ)エチル]フタルイソイミド、

N-[2-(エチルチオ)エチル]-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

6-メタンスルホニルオキシ-N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]フタルイソイミド、

N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-n-プロピルフタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-イソプロピルフタルイソイミド、

N-n-ブチル-6-エタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-sec-ブチル-6-エタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-イソブチルフタルイソイミド、

N-tert-ブチル-6-エタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-[2-(メチルチオ)エチル]フタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-[2-(エチルチオ)エチル]フタルイソイミド、

6-エタンスルホニルオキシ-N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]フタルイソイミド、

N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-6-エタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-n-プロピル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-イソプロピル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-n-ブチル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-sec-ブチル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-イソブチル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド

N-tert-ブチル-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-[2-(メチルチオ)エチル]-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-[2-(エチルチオ)エチル]-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド等。

【0063】

前記式(IV)の製造において用いられる式(IX)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0064】

3-メタンスルホニルオキシ-N-n-プロピルフタラミク酸、

N-イソプロピル-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

N-n-ブチル-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

N-sec-ブチル-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

N-イソブチル-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

N-tert-ブチル-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

3-メタンスルホニルオキシ-N-[2-(メチルチオ)エチル]フタラミク酸、

N-[2-(エチルチオ)エチル]-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

3-メタンスルホニルオキシ-N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]フタラミク酸、

N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-メタンスルホニルオキシフタラミク酸、

3-エタンスルホンオキシ-N-n-プロピルフタラミック酸、
 3-エタンスルホンオキシ-N-イソプロピルフタラミック酸、
 N-n-ブチル-3-エタンスルホンオキシフタラミック酸、
 N-sec-ブチル-3-エタンスルホンオキシフタラミック酸、
 3-エタンスルホンオキシ-N-イソブチルフタラミック酸、
 N-t-ブチル-3-エタンスルホンオキシフタラミック酸、
 3-エタンスルホンオキシ-N-[2-(メチルチオ)エチル]フタラミッ
 ク酸、
 3-エタンスルホンオキシ-N-[2-(エチルチオ)エチル]フタラミッ
 ク酸、
 3-エタンスルホンオキシ-N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル
]フタラミック酸、
 N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-エタンスルホニ
 ルオキシフタラミック酸、
 N-n-プロピル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック酸
 、
 N-イソプロピル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック酸
 、
 N-n-ブチル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック酸、
 N-sec-ブチル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック
 酸、
 N-イソブチル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック酸、
 N-t-ブチル-3-トリフルオロメタンスルホンオキシフタラミック酸、
 N-[2-(メチルチオ)エチル]-3-トリフルオロメタンスルホンオキ
 シフタラミック酸、
 N-[2-(エチルチオ)エチル]-3-トリフルオロメタンスルホンオキ
 シフタラミック酸、
 N-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-トリフルオロメタンス
 ルホンオキシフタラミック酸、

N-[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミック酸等。

【0065】

前記式 (IX) の化合物の製造に際して用いられる縮合剤もしくは酸結合剤の代表例としては下記のを例示することができる。

【0066】

縮合剤としては、例えば、向山試薬 (2-クロロ-N-メチルピリジニウムアイオダイド)、DCC (1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)、CDI (カルボニルジイミダゾール)、無水トリフルオロ酢酸、クロル炭酸メチル等を挙げることができる。

【0067】

酸結合剤としては、例えば、有機塩基として、第3級アミン類、ジアルキルアミノアニリン類及びピリジン類、例えば、トリエチルアミン、1,1,4,4-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 等；無機塩基として、アルカリ金属並びにアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩等、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。

【0068】

前記式 (IX) の製造において用いられる式 (X) の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0069】

3-メタンスルホニルオキシフタル酸無水物、
3-エタンスルホニルオキシフタル酸無水物、
3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタル酸無水物、
3-(2,2,2-トリフルオロエタン)スルホニルオキシフタル酸無水物等。

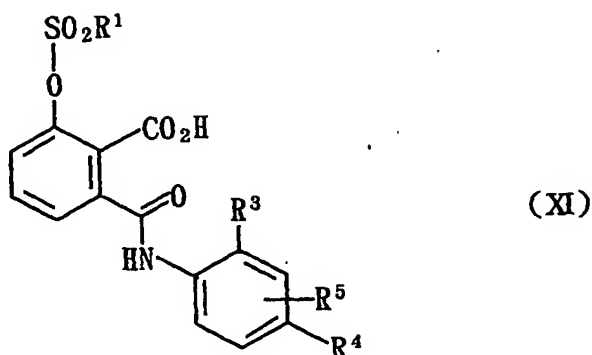
【0070】

上記製法 (c) において、原料である式 (VI) の化合物は、従来の文献に未

記載の新規化合物であり、例えば、Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 10, p 982 (1967) 等の文献に記載される方法により、式

【0071】

【化21】



【0072】

で表わされる化合物を前述の如き縮合剤もしくは酸結合剤存在下で反応させることによって容易に製造することができる。

【0073】

上記式 (XI) の化合物もまた従来の文献に未記載の新規化合物であり、例えば、Journal of Organic Chemistry, Vol. 46, p 175 (1981) 等の文献に記載される方法により、前記式 (X) の化合物を前記式 (III) の化合物と反応させることにより容易に製造することができる。

【0074】

上記製法 (c) において、出発原料として用いられる式 (VI) の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0075】

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル) フタルイソイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル) フタルイソイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル) フタルイソイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

3-メタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)フタルイソイミド、

3-エタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル)フタルイソイミド、

3-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタルイソイミド、

3-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタルイソイミド、

N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイソイミド、

N-(2,3,4-トリクロロフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタル

イソイミド等。

【0076】

前記式(VI)の製造において用いられる式(XI)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0077】

6-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタラミック酸、

6-メタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタラミック酸、

6-メタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)フタラミック酸、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-6-メタンスルホニルオキシフタラミック酸、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-メタンスルホニルオキシフタラミック酸、

6-メタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)フタラミック酸、

6-エタンスルホニルオキシ-N-(2,3,4-トリクロロフェニル)フタラミック酸、

6-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタラミック酸、

6-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-N-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フタラミック酸、

N-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミック酸、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミック酸、

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミック酸、

N-(2,3,4-トリクロロフェニル)-6-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミック酸等。

【0078】

上記製法(d)において、原料である式(I d)の化合物は、 R^2 がアルキルチオアルキルである本発明の式(I)の化合物に相当し、例えば、前記製法(a)～(c)にしたがって製造することができる。

【0079】

上記製法(d)において、出発原料として用いられる式(I d)の化合物の代表例としては下記のを例示することができる。

【0080】

N^2 -[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-トリフルオロメトキシ-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド、

N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピルフェニル)- N^2 -[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-メタンスルホニルオキシフタラミド、

N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)- N^2 -[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-メタンスルホニルオキシフタラミド、

N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)- N^2 -[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-エタンスルホニルオキシフタラミ

ド、

N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)- N^2 -[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタラミド、

N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド、

N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-エタンスルホニルオキシフタラミド、

N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(2,3,4-トリクロロフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド等。

【0081】

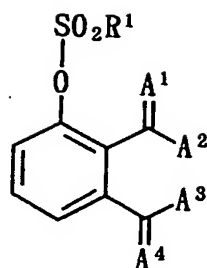
また、製法(d)において、式(I d)の化合物のS-酸化のために用いられる酸化剤としては、例えば、m-クロロ過安息香酸、過酢酸、メタ過ヨウ素酸カリウム、過硫酸水素カリウム(商品名OXONE^R)、過酸化水素等を挙げることができる。

【0082】

本発明の式(I)の化合物の製造のための前記方法(a)~(c)において、出発原料又は中間生成物である式(II)、式(IV)、式(VI)、式(IX)、式(X)及び(IX)の各化合物はいずれも従来の文献に未記載の新規化合物であり、これらをまとめて1つの一般式で示すと、次のとおりである。

【0083】

【化 2 2】



(XII)

【0084】

式中、

R^1 は前記と同義であり、

(イ) A^1 及び A^4 は酸素原子を示し、

A^2 は基

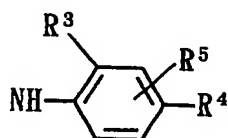
$NH-R^2$

を示し且つ A^3 はヒドロキシを示すか、又は

A^2 はヒドロキシを示し且つ A^3 は基

【0085】

【化 2 3】



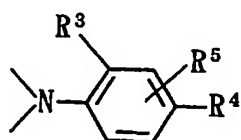
【0086】

を示すか、又は

A^2 と A^3 は一緒になって基

【0087】

【化 2 4】



もしくは $>O$

【0088】

を示し、或いは

(ロ) A^1 は基 $N-R^2$ を示し、

A^2 と A^3 は一緒になって基

【0089】

【化25】



【0090】

を示し、

A^4 は酸素原子を示し、或いは

(ハ) A^1 は酸素原子を示し、

A^2 と A^3 は一緒になって基

【0091】

【化26】



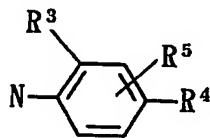
【0092】

を示し、

A^4 は基

【0093】

【化27】



【0094】

を示し、

ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同義である。

【0095】

前記製法 (a) の反応は適当な希釈剤中で実施することができ、その際に使用される希釈剤の例としては、脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合には塩素化されてもよい）、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等；エーテル類、例えば、エチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DGM）等；エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸アミル等；酸アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルフォスフォリックトリアミド（HMPA）等を挙げることができる。

【0096】

製法 (a) は塩基の存在下で行うことができ、該塩基の例としては、第3級アミン類、ジアルキルアミノアニリン類及びピリジン類、例えば、トリエチルアミン、1,1,4,4-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン（DMAPI）、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）及び1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン（DBU）等を挙げることができる。

【0097】

製法 (a) は実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約-20～約150℃、好ましくは約10～約100℃の間の温度で実施することができる。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

【0098】

製法 (a) を実施するにあたって、例えば、式 (II) の化合物1モルに対し、1～25モル量の式 (III) の化合物を反応させることにより、式 (I) の目的化合物を得ることができる。

【0099】

前記製法（b）の反応は適当な希釈剤を単独又は混合して実施することができ、その際に使用される希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等；エーテル類、例えば、エチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DGM）等；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等；エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸アミル等を挙げることができる

製法（b）は酸触媒の存在下で行うことができ、該酸触媒の例としては、鉱酸類、例えば、塩酸、硫酸等；有機酸類、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。

【0100】

製法（b）は実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約-20～約100℃、好ましくは約0～約100℃の間の温度で実施することができる。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

【0101】

製法（b）を実施するにあたって、例えば、希釈剤例えばアセトニトリル中、式（IV）の化合物1モルに対し、1～1.5モル量の（V）の化合物を反応させることにより、式（I）の目的化合物を得ることができる。

【0102】

製法（b）を実施するに際して、3-ヒドロキシフタル酸無水物から出発し、式（X）の化合物、式（IX）の化合物及び式（IV）の化合物を単離することなく連続してワンポットで反応を行ない、式（I）の化合物を得ることもできる

【0103】

前記製法(c)の反応は適当な希釈剤を単独又は混合して実施することができ、その際に使用される希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等；エーテル類、例えば、エチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)等；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等；エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸アミル等を挙げることができる

製法(c)は酸触媒の存在下で行うことができ、該酸触媒の例としては、鉱酸類、例えば、塩酸、硫酸等；有機酸類、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。

【0104】

製法(c)は実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約-20～約100℃、好ましくは約0～約100℃の間の温度で実施することができる。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

【0105】

製法(c)を実施するにあたって、例えば、希釈剤例えばアセトニトリル中、式(VI)の化合物1モルに対し、1～2モル量の(III)の化合物を反応させることにより、式(I)の目的化合物を得ることができる。

【0106】

製法(c)を実施するに際して、3-ヒドロキシフタル酸無水物から出発し、式(X)の化合物、式(XI)の化合物及び式(VI)の化合物を単離すること

なく連続してワンポットで反応を行ない、式 (I) の化合物を得ることもできる。

【0107】

前記製法 (d) の反応は適当な希釈剤中で実施することができ、その際に使用される希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等；アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等；酸類、例えば、ギ酸、酢酸等をあげることができる。

【0108】

製法 (d) は実質的に広い温度範囲内において実施することができ、一般には、約-50～約150℃、好ましくは約-10～約100℃の間の温度で実施することができる。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

【0109】

製法 (d) を実施するにあたって、例えば、希釈剤例えばジクロロメタン中、式 (Id) の化合物1モルに対し、1～5モル量の酸化剤例えばm-クロロ過安息香酸を反応させることにより、 R^2 がアルキルスルフィニルアルキル又はアルキルスルホニルアルキルを示す場合の前記式 (I) の目的化合物を得ることができる。

【0110】

本発明の式 (I) 化合物は強力な殺虫作用を現わす。従って、それらは殺虫剤として使用することができる。そして、本発明の式 (I) 活性化合物は、栽培植物に対し薬害を与えることなく、有害昆虫に対する的確な防除効果を発揮する。また、本発明の化合物は広範な種々の害虫、例えば、有害な吸液昆虫、かむ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除撲滅のために適用することができる。

【0111】

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。

昆虫類として、鞘翅目害虫、例えば、

アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*)、オオニジユウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctomaculata*)、トビイロムナボソコメツキ (*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、コロラドポテトビートル (*Leptinotarsa decemlineata*)、ジアブロテイカ (*Diabrotica* spp.)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus bruneus*) ;

鱗翅目害虫、例えば、

マイマイガ (*Lymantria dispar*)、ウメケムシ (*Malacosoma neustria*)、アオムシ (*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウ (*Mamestra brassicae*)、ニカメイチユウ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Pyrusta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、コドリリング (*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ (*Agrotis fucosa*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ヘリオティス (*Heliothis virescens*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*) ;

半翅目害虫、例えば、

ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrassicae*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*)、アオカメムシ (*Nazara* spp.)、トコジラミ (*Cimex lectularius*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、キジラミ (*Psylla* spp.) ;

直翅目害虫、例えば、

チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)、バツタ (*Locusta migratoria migrat*

oriodes) ;

等翅目害虫、例えば、

ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) ;

双翅目害虫、例えば、

イエバエ (*Musca domestica*)、ネツタイシマカ (*Aedes aegypti*)、タネバエ (*Hylemia platura*)、アカイエカ (*Culex pipiens*)、シナハマダラカ (*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、

等を挙げることができる。また、ダニ類としては、例えば、

ニセナミハダニ (*Tetranychus telarius*)、ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、ホコリダニ (*Tarsonemus* spp.)

等を挙げることができる。また、センチュウ類としては、例えば、

サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*)、マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus lignicolus* Mamiya et Kiyohara)、イネシンガレセンチュウ (*Aphelenchoides besseyi*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、ネグサレセンチュウ (*Pratylenchus* spp.)

等を挙げることができる。

【0112】

更に、獣医学の医薬分野において、本発明の新規化合物を種々の有害な動物寄生虫（内部および外部寄生虫）、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して有効に使用することができる。そのような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては、例えば、

ウマバエ (*Gastrophilus* spp.)、サシバエ (*Stomoxys* spp.)、ハジラミ (*Trichodectes* spp.)、サシガメ (*Rhodnius* spp.)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)

等を挙げることができる。

【0113】

ダニ類としては、例えば、

カズキダニ (*Ornithodoros* spp.)、マダニ (*Ixodes* spp.)、オウシマダニ (*Boophilus* spp.)

等を挙げることができる。

【0114】

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質を殺虫剤と呼ぶことがある。

【0115】

本発明の活性化合物は、殺虫剤として使用する場合、通常の製剤形態にすることができる。製剤形態としては、例えば、液剤、エマルジョン、水和剤、粒状水和剤、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、錠剤、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤-天然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤（例えば、燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん、コイルなど）、ULV [コールドミスト (cold mist)、ウォームミスト (warm mist)] 等を挙げることができる。

【0116】

これらの製剤はそれ自体既知の方法で製造することができ、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体と、そして場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて混合することによって製造することができる。

【0117】

展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒はまた補助溶媒として使用することができる。

【0118】

液体希釈剤又は担体としては、例えば、芳香族炭化水素類（例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等）、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等）、脂肪族炭化水素類 [例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類（例えば、鉱油留分等）]、アルコール類（例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エ

ステル等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、強極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)そして水を挙げることができる。

【0119】

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧ではガスであるもの、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げるができる。

【0120】

固体希釈剤としては、例えば、粉碎天然鉱物(例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等)、粉碎合成鉱物(例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等)を挙げるができる。

【0121】

粒剤のための固体担体としては、例えば、粉碎且つ分別された岩石(例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等)、無機及び有機物粉の合成粒、有機物質(例えば、おがくず、ココやしの実のから、とうもろこしの穂軸、タバコの茎等)の細粒体を挙げるができる。

【0122】

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、例えば、非イオン及び陰イオン乳化剤[例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル(例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル)、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等]、アルブミン加水分解生成物を挙げるができる。

【0123】

分散剤として、例えば、リグニンサルファイト廃液、メチルセルロースが含まれる。

【0124】

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができ、該固着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、天然及び合成ポリマー(例えば、ア

ラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げることができる。

【0125】

着色剤を使用することもでき、該着色剤としては、例えば、無機顔料（例えば、酸化鉄、酸化チタン、プルシアンブルーなど）、アリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛の塩のような微量元素を挙げることができる。

【0126】

該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1～95重量%、好ましくは0.5～90重量%の範囲内の量で含有することができる。

【0127】

本発明の式(I)活性化合物は、それらの商業上有用な製剤及び、それらの製剤から調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として存在することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、微生物より生産される殺虫性物質を挙げることができる。

【0128】

更に、本発明の式(I)の活性化合物は、協力剤との混合剤としても存在することができ、かかる製剤及び使用形態は商業上有用なものを挙げることができる。該協力剤はそれ自体活性である必要はなく、活性化合物の作用を増強する化合物である。

【0129】

本発明の式(I)の活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で変えることができる。

【0130】

本発明の式(I)の活性化合物の使用上の濃度は、例えば、0.00000001～100重量%、好ましくは0.00001～1重量%の範囲内とすることが

できる。

【0131】

本発明の式（I）の化合物は使用形態に適合した通常の方法で使用する事ができる。

【0132】

本発明の活性化合物は、衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用するに際して、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性を有しており、しかも木材及び土壌における優れた残効性を示す。

【0133】

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

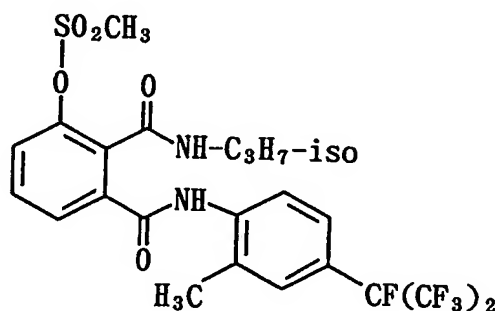
【0134】

【実施例】

合成例 1

【0135】

【化28】



【0136】

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタン
スルホニルオキシフタルイミド（0.71 g）にイソプロピルアミン（1.68 g）
を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、過剰のイソプロピルアミンを減
圧下に留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキ
サン／酢酸エチル＝2／1から1／1へ勾配溶離）で精製し、N¹-(4-ヘプ
タフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-N²-イソプロピル-3-メ

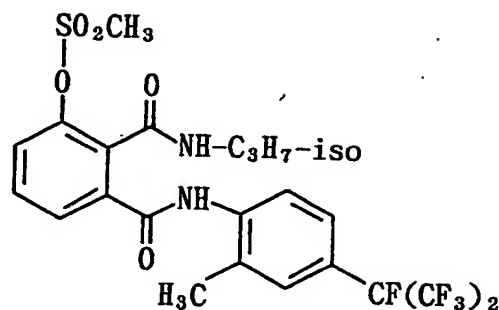
タンスルホニルオキシフタラミド (0.43 g) を得た。

融点 168-170℃

合成例 2

【0137】

【化29】



【0138】

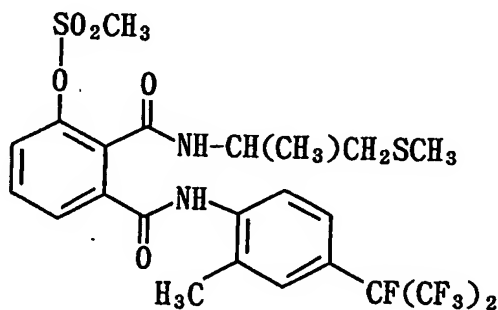
N-イソプロピル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド粗生成物 (1.68 g) と 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン (1.65 g) のアセトニトリル溶液 (20 mL) を 50℃ にて 5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下に溶媒を留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 2/1 から 1/1 へ勾配溶離) にて精製し、合成例 1 と同一の化合物 (0.89 g) を得た。

【0139】

合成例 3

【0140】

【化30】



【0141】

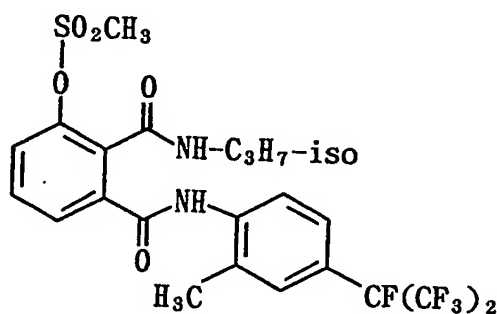
3-ヒドロキシフタル酸無水物 (0.82 g) 及びトリエチルアミン (0.76 g) の1,2-ジクロロエタン溶液 (14 mL) にメタンスルホニルクロライド (0.69 g) を室温で加えた後、50°Cで1時間半攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、1-メチル-2-(メチルチオ)エチルアミン (0.74 g) 及びトリエチルアミン (0.76 g) を氷冷下に加え更に室温で2時間攪拌した。反応溶液を1規定塩酸水溶液 (20 mL) で洗浄後、分離した有機相に炭酸水素ナトリウム (0.84 g) の水溶液 (10 mL) とクロル炭酸メチル (0.62 g) を加え50°Cで2時間攪拌した。有機相を分離し、4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン (1.24 g) と濃塩酸 (6滴) を加え50°Cで1時間攪拌した。反応溶液を室温に放冷した後、溶媒を減圧下に留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1 から1/1へ勾配溶離) にて精製し、N¹-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-N²-[1-メチル-2-(メチルチオ)エチル]-3-メタンスルホニルオキシフタラミド (1.30 g) を得た。

融点 101-103°C

合成例4

【0142】

【化31】



【0143】

N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド (0.45 g) のアセトニトリル溶液 (10 mL) にイソプロピルアミン (0.06 g) を加え室温で2日間攪拌した。反応終了後、減圧下に溶媒を留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ

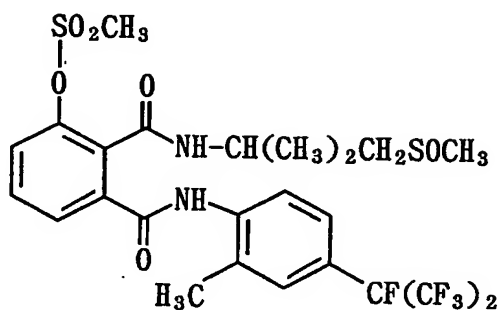
イー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝2／1 から 1／1 ヘ勾配溶離）にて精製し、合成例 1 と同一の化合物（0.13 g）を得た。

【0144】

合成例 5

【0145】

【化 3 2】



【0146】

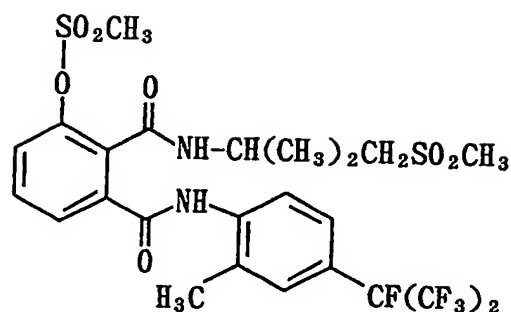
N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド (0.6 g) の 1,2-ジクロロエタン (10 mL) 溶液に過酸化水素 (0.54 g)、ギ酸 (0.03 g) 及び水 (1 mL) を加え 50℃ で 4 時間攪拌した。室温に放冷後、有機相をチオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝3／1 から 1／1 ヘ勾配溶離）で精製し、 N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルスルフィニル)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド (0.59 g) を得た。

融点 85-88℃

合成例 6

【0147】

【化 33】



【0148】

N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルチオ)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド (0.51 g) のジクロロメタン溶液 (10 mL) にメタクロロ過安息香酸 (0.36 g) を加え室温で5時間攪拌した。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1 から 1/1 へ勾配溶離) で精製し、 N^2 -[1,1-ジメチル-2-(メチルスルホニル)エチル]- N^1 -(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタラミド (0.41 g) を得た。

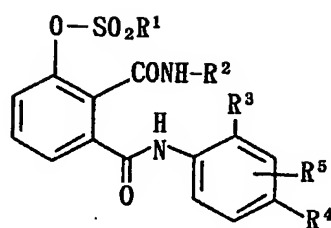
融点 93-97℃

上記合成例1～6と同様にして得られる化合物を、合成例1～6で合成した化合物と共に、下記第1表に示す。

【0149】

【表 1】

第 1 表



化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点
1	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	168-170
2	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	187-189
3	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	119-121
4	CH ₃	シクロプロピル	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	*
5	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	H	CF(CF ₃) ₂	H	181-182
6	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	CH ₃	OCF ₃	H	129-132
7	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	101-103
8	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SOCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	221-223
9	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	102-107
10	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	97-99
11	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SOCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	85-88
12	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	93-97
13	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	**
14	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	112-114
15	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SOCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	
16	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	194-196
17	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	86-91
18	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SOCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	***
19	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	85-89
20	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	
21	CF ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	209-214
22	CF ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SOCH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	
23	CF ₃	CH(CH ₃)CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	H	136-138
24	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	Cl	Cl	3-Cl	193-195
25	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SOCH ₃	Cl	Cl	3-Cl	135-140
26	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	3-Cl	200-203

【0150】

* ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 0.5-0.8 (4H, m), 2.3 (3H, s), 2.8 (1H, m), 3.2 (3H, s), 6.5 (1H, bs), 6.7 (1H, d), 7.3-7.7 (4H, m), 8.1 (1H, d), 8.4 (1H,

bs).

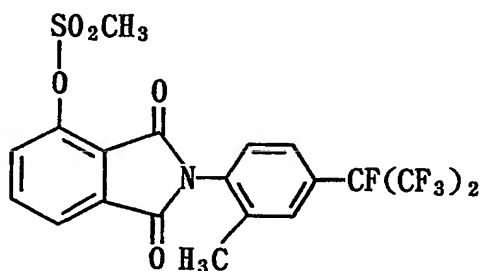
** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.6 (9H, m), 2.1 (3H, s), 2.4 (3H, s), 3.0 (2H, m), 3.5 (3H, q), 6.9 (1H, bs), 7.4-7.6 (4H, m), 8.2 (1H, d), 8.4 (1H, bs).

*** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.2 (6H, d), 1.5 (3H, t), 2.4 (3H, s), 3.4 (2H, q), 4.2 (1H, m), 6.2 (1H, bd), 7.4-7.7 (5H, m), 8.2 (1H, bd), 8.5 (1H, bs).

参考例 1

【0151】

【化34】



【0152】

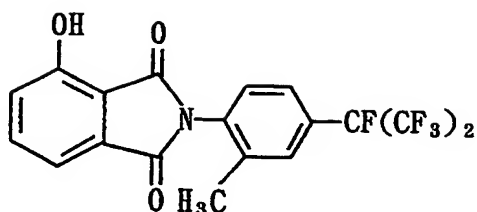
N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフタルイミド (3.60 g) とトリエチルアミン (1.73 g) の THF 溶液 (50 mL) 中に氷冷下メタンスルホニルクロライド (1.18 g) を滴下し、続いて室温で8時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し得られた残渣を酢酸エチル (50 mL) に溶かし2規定塩酸、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去した後、粗生成物をエーテル、n-ヘキサン混合溶媒で洗浄し、N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-メタンスルホニルオキシフタルイミド (4.04 g) を得た。

融点 154-155°C

参考例 2

【0153】

【化 35】



【0154】

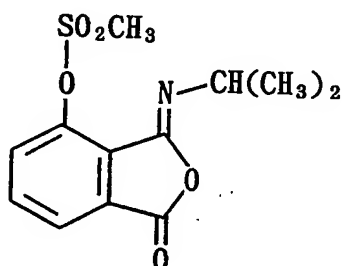
3-ヒドロキシフタル酸無水物 (7.29 g) 及び 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン (12.22 g) を酢酸 (100 mL) 中、6 時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し得られた残渣をエーテル、n-ヘキサン混合溶媒で洗浄し、N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフタルイミド (11.23 g) を得た。

融点 180-182°C

参考例 3

【0155】

【化 36】



【0156】

N-イソプロピル-3-メタンスルホニルオキシフタラミック酸 (1.80 g) のトルエン溶液 (20 mL) 中に無水トリフルオロ酢酸 (3.76 g) を加え室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒及び過剰の無水トリフルオロ酢酸を減圧下に留去し、N-イソプロピル-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド (1.68 g) を得た。得られた目的物は精製することなく次の反応に使用した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) :

1.28(6H, d), 3.40(3H, s), 4.35(1H, m), 7.14(1H, bs), 7.50-8.15(3H, m), 12

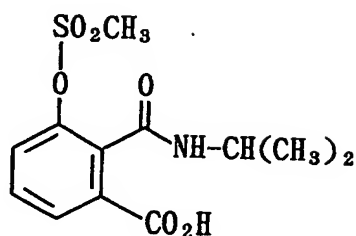
.45(1H, bs)。

【0157】

参考例 4

【0158】

【化37】



【0159】

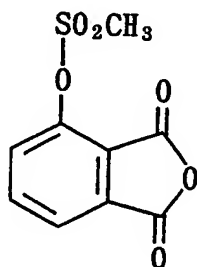
3-メタンシルホニルオキシフタル酸無水物 (1.60 g) のアセトニトリル溶液 (10 mL) 中に氷冷下にイソプロピルアミン (0.78 g) を加え更に室温で8時間攪拌した。反応終了後、溶媒及び過剰のイソプロピルアミンを減圧下留去し得られた粗生成物を少量のアセトニトリルで洗浄し、N-イソプロピル-3-メタンシルホニルオキシフタルミック酸 (1.80 g) を得た。

融点 56-59℃

参考例 5

【0160】

【化38】



【0161】

3-ヒドロキシフタル酸無水物 (1.22 g) のTHF溶液 (10 mL) に氷冷下、トリエチルアミン (0.83 g) と、メタンシルホニルクロライド (0.89 g) を加えた後、室温で8時間攪拌した。反応終了後、エーテル (20 mL)

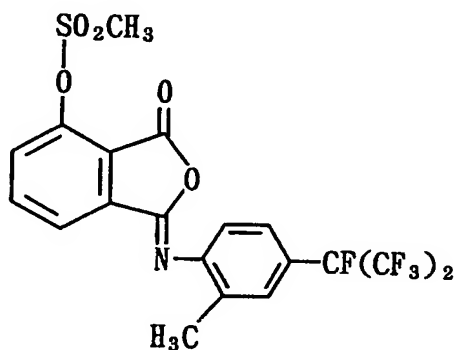
を加え、水、飽和食塩水で順次洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去した後、粗生成物をエーテル、*n*-ヘキサン混合溶媒で洗浄し、3-メタンスルホニルオキシフタル酸無水物 (1.75 g) を得た。

融点 134-140℃

参考例 6

【0162】

【化39】



【0163】

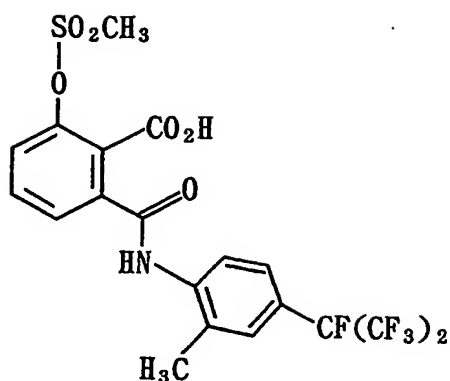
N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-メタン
スルホニルオキシフタルミック酸 (1.01 g) の1,2-ジクロロエタン溶液 (30 mL) 中に炭酸水素ナトリウム (0.27 g) の水溶液 (5 mL)、クロル炭酸メチル (0.24 g) を順次加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、有機相を分離し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去し、N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-メタンスルホニルオキシフタルイソイミド (0.49 g) を得た。

N_D^{20} 1.4430

参考例 7

【0164】

【化 40】



【0165】

3-メタンスルホニルオキシフタル酸無水物 (0.51 g) のアセトニトリル溶液中 (10 mL) に氷冷下、4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン (0.58 g) を滴下し、室温で4時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧下留去し得られた粗生成物を少量のアセトニトリルで洗浄し、N-(4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルフェニル)-6-メタンスルホニルオキシフタラミック酸 (1.01 g) を得た。

融点 64-68°C

生物試験例1：ハスモンヨトウ幼虫に対する試験

供試薬液の調製

溶剤：ジメチルホルムアミド 3重量部

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 1重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために、活性化合物1重量部を上記量の乳化剤を含有する上記量の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで希釈した。

【0166】

試験方法

サツマイモの葉を所定濃度の水希釈した供試薬液に浸漬し、薬液の風乾後、直径9cmのシャーレに入れ、ハスモンヨトウ3令幼虫を10頭放ち、25°Cの定温室に置き、2日及び4日後にサツマイモの葉を追加し、7日後に死虫数を調べ殺虫率を算出した。

【0167】

本試験では1区2シャーレの結果を平均した。

【0168】

試験結果

代表例としての化合物番号1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、16、17、18、19、21、23、24、25及び26の化合物は、有効成分濃度20ppmで、殺虫率100%を現わした。

生物試験例2：コブノメイガ幼虫に対する試験

試験方法

4～5葉期に栽培した水稻（品種：玉錦）の根部を、上記生物試験例1と同様にして調製した活性化合物の所定濃度水希釈液を入れた褐色ボトルに挿入した。薬剤処理3日後、1/3量の稲を採集し、その茎葉部を4～5cmの長さに切り揃え、ろ紙を敷き水2mlを入れた直径9cmのシャーレに、その稲の茎葉部を入れた。このシャーレに、コブノメイガ2令幼虫を5頭放ち、25℃の定温室に置き、2日及び4日後にそれぞれ残り（1/3量ずつ）の稲の茎葉部を同様に切り揃えて追加し、7日後に殺虫数を調べ殺虫率を算出した。本試験では1区2シャーレの結果を平均した。

【0169】

試験結果

代表例としての化合物番号1、5、7、8、9、10、11及び12の化合物は、有効成分濃度20ppmで、殺虫率100%を現わした。

【0170】

製剤例1（粒剤）

本発明化合物（No.1）10部、ベントナイト（モンモリロナイト）30部、タルク（滑石）58部及びリグニンスルホン酸塩2部の混合物に、水25部を加え、良く捏化し、押し出し式造粒機により10～40メッシュの粒状とし、40～50℃で乾燥して粒剤とする。

【0171】

製剤例2（粒剤）

0.2～2mmの範囲内の粒径分布を有する粘土鉱物粒95部を回転混合機に

入れ、回転下、液体希釈剤とともに本発明化合物（No.5）5部を噴霧し均等にしめらせた後、40～50℃で乾燥して粒剤とする。

【0172】

製剤例3（乳剤）

本発明化合物（No.11）30部、キシレン55部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル8部及びアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム7部を混合攪拌して乳剤とする。

【0173】

製剤例4（水和剤）

本発明化合物（No.17）15部、ホワイトカーボン（含水無晶形酸化ケイ素微粉末）と粉末クレーとの混合物（1：5）80部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部及びアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物3部を粉碎混合し、水和剤とする。

【0174】

製剤例5（水和顆粒）

本発明化合物（No.8）20部、リグニンスルホン酸ナトリウム塩30部及びベントナイト15部、焼成ケイソウ土粉末35部を十分に混合し、水を加え、0.3mmのスクリーンで押し出し乾燥して、水和顆粒とする。

【0175】

【発明の効果】

本発明の新規なフタルジアミド誘導体は、前記の実施例に示したとおり、農園芸用殺虫剤として優れた活性を有している。

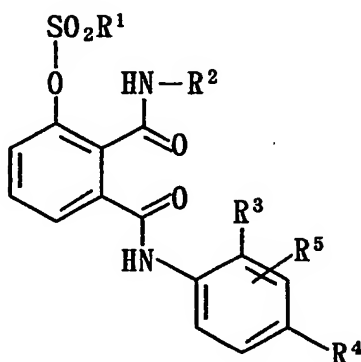
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 農園芸用殺虫剤としてより優れた生物効果を示す新規なフタラミド誘導体を提供すること。

【解決手段】 式

【化1】



(I)

式中、

R^1 はハロゲン置換されていてもよいアルキルを示し、

R^2 は置換されていてもよいアルキル又は置換されていてもよいシクロアルキルを示し、

R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン又はハロゲン置換されたアルキル等を示す、

で表わされるフタラミド誘導体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-180028
受付番号	50200899571
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 591063187

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン（番地なし）

【氏名又は名称】 バイエル アクチエンゲゼルシャフト

【代理人】 申請人

【識別番号】 100060782

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内

【氏名又は名称】 小田島 平吉

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591063187]

1. 変更年月日	2001年11月21日
[変更理由]	住所変更
住 所	ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
氏 名	バイエル アクチエンゲゼルシャフト